

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> :</b> <b>C04B 35/46, C01B 13/14</b> <b>H01G 4/12</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 93/16012</b> <b>(43) Date de publication internationale: 19 août 1993 (19.08.93)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/EP93/00271 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 4 février 1993 (04.02.93) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 9200160 14 février 1992 (14.02.92) BE <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> SOLVAY S.A. [BE/BE]; Rue du Prince-Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) :</b> WAUTIER, Henri [BE/BE]; Rue Louis-Catala 19, B-7090 Braine-le-Comte (BE). VAN CAUWENBERGH, Marianne [BE/BE]; Dorpsstraat 51, B-1851 Humbeek (BE).		<b>(74) Mandataires:</b> DECAMPS, Alain etc. ; Solvay (Société Anonyme), Département de la Propriété Industrielle, Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE). <b>(81) Etats désignés:</b> CA, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title: METHOD FOR PREPARING A MIXED METAL OXIDE POWDER SUITABLE FOR PRODUCING ELECTRICAL CAPACITORS</b>		
<b>(54) Titre: PROCEDE POUR LA FABRICATION D'UNE POUDRE D'OXYDES METALLIQUES MIXTES CONVENANT POUR LA REALISATION DE CONDENSATEURS ELECTRIQUES</b>		
<b>(57) Abstract</b> <p>A method for preparing a mixed metal oxide powder suitable for producing electrical capacitors, wherein a submicronic barium titanate powder is suspended in a solution containing one or more dissolved metals from groups IIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb and VIIIb, the previously calcined barium titanate powder is impregnated with the solution, the solution is evaporated off, and the resulting powder is pressed then sintered. The method may be used to prepare mixed metal oxide powders for producing capacitors which comply with standard X7R.</p> <div data-bbox="743 1192 1412 1669"> </div> <p><b>(57) Abrégé</b>          Procédé pour la fabrication d'une poudre d'oxydes métalliques mixtes convenant pour la réalisation de condensateurs électriques selon lequel on met en suspension une poudre submicronique de titanate de baryum dans une solution contenant un ou plusieurs métaux des groupes IIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb et VIIIb à l'état dissous, que l'on imprègne la poudre de titanate de baryum préalablement calcinée avec la solution, que l'on évapore la solution et que l'on soumet la poudre obtenue à un pressage suivi d'un frittage. Utilisation du procédé pour la fabrication de poudres d'oxydes métalliques mixtes destinées à la réalisation de condensateurs conformes à la norme X7R.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	GN	Guinée	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	PL	Pologne
BJ	Bénin	IE	Irlande	PT	Portugal
BR	Brésil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CC	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SK	République slovaque
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Allemagne	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DK	Danemark	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
ES	Espagne	MN	Mongolie	VN	Viet Nam
FI	Finlande				

Procédé pour la fabrication d'une poudre d'oxydes  
métalliques mixtes convenant pour la réalisation de  
condensateurs électriques.

L'invention concerne un procédé pour la fabrication de  
poudres d'oxydes métalliques mixtes convenant pour la réalisation  
de condensateurs électriques de capacité élevée et son utili-  
sation pour l'obtention d'une poudre destinée à la fabrication de  
5 condensateurs conformes à la norme X7R (Norme ANSI/EIA-198-C-1983).

Les compositions d'oxydes métalliques mixtes convenant pour  
la réalisation de condensateurs électriques de capacité élevée  
sont habituellement préparées par mélange de poudres d'oxydes  
métalliques préalablement broyés tels que, par exemple, BaTiO<sub>3</sub>,  
10 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, PbO, ZnO et CoO. (brevet  
US-4499521 au nom de North American PHILIPS Corp.)

La fabrication de condensateurs multicouches de haute  
capacité exige cependant des poudres de plus en plus fines en vue  
de pouvoir réaliser des couches diélectriques de plus en plus  
15 minces nécessaires à l'obtention d'une capacité élevée.

Les poudres obtenues par les méthodes conventionnelles  
connues présentent généralement des morphologies typiques des  
poudres broyées, avec des diamètres moyens supérieurs au  $\mu\text{m}$  et,  
de ce fait, ne permettent plus la diminution de l'épaisseur des  
20 couches diélectriques.

L'invention vise à remédier aux inconvénients des procédés  
connus en fournissant un procédé capable de produire des poudres  
submicroniques aptes à la fabrication de couches diélectriques  
ultra-minces pour condensateurs multicouches de capacité élevée.

25 A cet effet, l'invention concerne un procédé pour la fabri-  
cation d'une poudre d'oxydes métalliques mixtes convenant pour la  
réalisation de condensateurs électriques de haute capacité selon  
lequel on met en oeuvre une poudre submicronique de titanate de  
baryum et un ou plusieurs oxydes de métaux des groupes IIb, IVa,  
30 IVb, Va, Vb, VIIb et VIIIb. Selon l'invention, on met en  
suspension la poudre de titanate de baryum préalablement calcinée

dans une solution contenant les métaux à l'état dissous, on imprègne la poudre de titanate de baryum avec la solution, on évapore la solution et on soumet la poudre obtenue à un pressage suivi d'un frittage.

5 Par poudre d'oxydes métalliques mixtes, on entend désigner une poudre comprenant des oxydes d'au moins deux métaux différents.

10 Les condensateurs électriques de capacité élevée qui peuvent être fabriqués selon le procédé de l'invention sont des condensateurs multicouches dont chacune des couches est constituée d'un matériau diélectrique dont la constante diélectrique  $\epsilon$  à 25 °C est supérieure à environ 1800 et, de préférence, supérieure à environ 2000. Cette constante diélectrique à 25 °C peut être très élevée. En pratique, elle ne dépasse le plus souvent pas une  
15 valeur d'environ 5000.

La poudre submicronique de titanate de baryum que l'on met en oeuvre selon l'invention peut être obtenue par toute méthode adéquate permettant d'obtenir des grains de titanate de baryum de granulométrie régulière dont le diamètre moyen se situe en-deçà  
20 du  $\mu\text{m}$ .

Dans un mode de réalisation de l'invention qui est préféré, on prépare la poudre submicronique de titanate de baryum par coprécipitation résultant du mélange d'une solution alcoolique d'acide oxalique et d'alcoolate de titane avec une solution  
25 d'hydroxyde ou d'acétate de baryum telle qu'elle a été décrite dans la demande de brevet belge No. 9100836 au nom de SOLVAY & Cie (Société Anonyme).

Avantageusement, on choisira le méthanol pour solvant de l'acide oxalique et de l'alcoolate de titane.

30 Dans un autre mode de réalisation de l'invention qui est également préféré, on prépare la poudre submicronique de titanate de baryum par hydrolvse d'un alcoolate de titane en présence d'un

Selon cet autre mode de réalisation de l'invention, on sélectionnera de préférence l'acide carboxylique parmi les acides aliphatiques à chaîne carbonée linéaire. L'acide oléique a donné d'excellents résultats.

5 Les métaux des groupes IIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIIb et VIIIb du tableau périodique des éléments seront avantageusement choisis parmi le silicium, le niobium, le bismuth, le manganèse, et le cobalt. Il est impératif de mettre en oeuvre au moins un et, de préférence, au moins deux de ces métaux. D'excellents résultats  
10 ont été obtenus en mettant en oeuvre trois métaux différents choisis parmi les cinq métaux préférés cités plus haut. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un mélange de Nb, de Bi et de Mn.

Selon l'invention, les métaux sont mis en oeuvre à l'état  
15 dissous dans une solution. De préférence, cette solution est une solution alcoolique d'un ou de plusieurs alcoolates et/ou acétates de ces métaux. Le solvant préféré est un alcool aliphatique ou alicyclique éventuellement substitué ou un mélange de deux ou plusieurs de ces alcools miscibles l'un dans l'autre dans  
20 de larges proportions. Les alcools aliphatiques linéaires saturés dits "inférieurs", c'est-à-dire ceux comportant 1 à 6 atomes de carbone dans leur chaîne hydrocarbonée conviennent bien. Les alcools comportant de 1 à 4 atomes de carbone, tels que les alcools méthylique, éthylique, n-propylique, isopropylique,  
25 n-butylique et isobutylique conviennent le mieux. Parmi ces derniers, l'alcool méthylique a donné d'excellents résultats.

Selon l'invention, par alcoolate métallique, on entend désigner un composé de formule R-O-Me, dans laquelle Me est un atome de métal et où R désigne un groupement hydrocarboné  
30 aromatique, alicyclique ou aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou comportant une ou plusieurs insaturations, non substitué ou portant un ou plusieurs substituants hydrocarbonés comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes dans leur chaîne principale. Les alcoolates métalliques dérivés d'un alcool  
35 aliphatique linéaire saturé, éventuellement substitué, sont préférés tels que, par exemple, les alcoolates dérivés d'un

alcool aliphatique inférieur comportant moins de 5 atomes de carbone, comme ceux où R est un groupement méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle ou iso-butyle. On peut, de manière indifférente, utiliser un seul alcoolate métallique ou un mélange de plusieurs alcoolates.

Dans un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, la solution alcoolique des métaux est une solution d'un mélange d'alcoolates ou d'acétates de niobium, de bismuth et de manganèse dans un alcool aliphatique inférieur. Une solution d'acétate de manganèse, d'acétate de bismuth et d'un mélange d'éthylate et de propylate de niobium dans l'alcool méthylique a donné les meilleurs résultats.

Dans le procédé de l'invention, les quantités de métaux à mettre en oeuvre à l'état dissous sont telles qu'après imprégnation et évaporation de la solution, la teneur totale en métaux autres que le Ti et le Ba dans la poudre soit supérieure à 0,5 % en poids et, de préférence, supérieure à 1 %. Il convient aussi que cette teneur soit inférieure à 10 % et, de préférence, inférieure à 8 %.

Selon une variante intéressante au procédé selon l'invention, la solution alcoolique des métaux peut avantageusement contenir un ou plusieurs acides carboxyliques. Les acides carboxyliques aliphatiques tels que les acides formique, acétique et propionique conviennent bien. L'acide acétique a donné de bons résultats, en particulier dans les solutions méthanoliques des métaux.

Selon l'invention, le frittage de la poudre s'effectue à une température suffisante pour que les particules de poudre de titanate de baryum imprégnées par les acétates ou les alcoolates de métaux donnent lieu à la formation d'oxydes de ces métaux à la périphérie des particules. Cette température ne sera cependant pas trop élevée de façon à freiner la diffusion des oxydes de ces métaux vers le coeur des particules. En pratique, la température de frittage se situera entre 1050 °C et 1350 °C.

L'invention concerne aussi l'utilisation du procédé de l'invention pour l'obtention d'une poudre destinée à la fabri-

cation de condensateurs conformes à la norme X7R.

La norme X7R désigne une norme caractérisant un condensateur électrique dont la constante diélectrique ne varie pas de plus de 15 % de part et d'autre de sa valeur à 25 °C dans un intervalle  
5 de températures de fonctionnement allant de -55 °C à +125 °C.

Les exemples qui suivent sont donnés dans le but d'illustrer l'invention, sans pour autant en limiter sa portée. L'exemple 1R est donné à titre de comparaison. Les exemples 2 à 7 ont été réalisés conformément à l'invention.

10 Exemple 1R : (non conforme à l'invention)

Dans un réacteur contenant un solvant formé d'un mélange équivolumique de méthanol et d'isopropanol, on a introduit une solution d'isopropylate de Ti et d'acide oléique dans le même mélange solvant de façon à réaliser un rapport molaire acide  
15 oléique/Ti de 0,7 et une solution 0,0847 M en isopropylate de Ti. On a ensuite ajouté une solution d'alcoolate de Nb dans le méthanol préalablement préparée comme décrit ci-dessous et une solution d'acétate de manganèse dans le méthanol en quantité  
20 réglée pour que le rapport molaire Nb/Ti de la solution soit égal à 0,02 et le rapport molaire Mn/Ti à 0,002.

On a ensuite ajouté sous agitation une solution d'hydroxyde de baryum hydraté dans le mélange équivolumique méthanol/  
isopropanol en quantité réglée pour que le rapport molaire Ba/Ti soit égal à 1,02. On a ensuite séché le précipité formé puis on  
25 l'a calciné jusqu'à 860 °C.

Les particules obtenues étaient submicroniques (90 % de celles-ci avaient un diamètre inférieur à 1 µm) et présentaient un diamètre moyen de 0,5 µm.

La variation des propriétés diélectriques de la poudre  
30 obtenue en fonction de la température a été portée en graphique à la figure 1 montrant en ordonnées l'évolution de la constante diélectrique  $\epsilon$  en fonction de la température (en degrés C) portée en abscisses, la mesure étant réalisée en courant alternatif à une fréquence de 1,5 kHz. La figure 2 illustre la variation  
35 relative, exprimée en %, de la capacité en fonction de la température (dC/C25°). Les ordonnées de la figure 2 représentent



la variation relative de la capacité ( $dC/C25^\circ$ ) et sont graduées en % et les abscisses représentent la température et sont graduées en degrés Centigrade. On voit que les variations de la constante diélectrique en fonction de la température sont trop importantes pour que la poudre soit utilisable dans la fabrication de condensateurs électriques conformes à la norme X7R.

Préparation de la solution d'alcoolate de Nb :

Dans un ballon en verre préalablement mis sous pression d'azote sec, on a introduit 1 l de méthanol et 34 g de  $NbCl_5$ . On a ensuite ajouté 68,5 ml d'oxyde de propylène de façon à réaliser un rapport molaire oxyde de propylène/Nb égal à 7,7 et en contrôlant la température afin qu'elle ne dépasse pas  $32^\circ C$ , après quoi, on a encore ajouté 1 ml de triéthylamine.

On a laissé réagir à température ambiante pendant 2 jours, puis on a chauffé la solution à  $40^\circ C$  pendant 2 heures.

Exemple 2 : (conforme à l'invention)

Dans un ballon en verre, on a introduit, successivement :  
2,33 g de  $BaTiO_3$  obtenu par cohydrolyse en présence d'acide oléique et préalablement calciné à  $850^\circ C$  pendant 2 heures;  
30 ml de méthanol;  
2,05 ml d'alcoolate de Nb en solution 0,122 M dans le méthanol préparé comme à l'exemple 1R;  
25,0 ml de  $Bi(CH_3COO)_3$  en solution 0,01 M dans un mélange de méthanol et d'acide acétique et  
2,0 ml de  $Mn(CH_3COO)_2$  en solution 0,01M dans le méthanol.

On a ensuite procédé à l'évaporation sous pression réduite de la solution, et au frittage de la poudre obtenue à  $1175^\circ C$  pendant 1 heure. La poudre obtenue présentait un rapport molaire Nb/ $BaTiO_3$  de 0,025, un rapport molaire Bi/ $BaTiO_3$  de 0,025 et un rapport molaire Mn/ $BaTiO_3$  de 0,002.

Les propriétés diélectriques de la poudre obtenue en fonction de la température ont été portées en graphiques aux figures 3 et 4 montrant l'évolution de la constante diélectrique  $\epsilon$  en fonction de la température (en degrés C) et la variation

relative de la capacité (en %) en fonction de la température, la mesure étant réalisée en courant alternatif aux fréquences de 1,5 et 10 kHz. Les abscisses et les ordonnées de la figure 3 représentent les mêmes grandeurs qu'à la figure 1 et celles de la figure 4, les mêmes qu'à la figure 2. Les courbes en traits pleins représentent les propriétés mesurées à 1,5 kHz et les courbes en traits interrompus, les propriétés mesurées à 10 kHz. La constante diélectrique maximum mesurée à 1,5 kHz vaut 2043 et correspond à une température de 19 °C, celle mesurée à 10 kHz vaut 2020 et correspond à 102 °C. A 25 °C, ces constantes diélectriques valent 2042 (à 1,5 kHz) et 2003 (à 10 kHz).

On voit que les variations de la capacité en fonction de la température sont faibles et inférieures à 10 % dans toute la gamme de températures envisagées. La poudre obtenue peut donc être utilisée dans la fabrication de condensateurs électriques conformes à la norme X7R.

La solution d'acétate de Bi dans le mélange méthanol et acide acétique a été préparée comme suit :

Dans un erlenmeyer, on a introduit 1,42 g de  $\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , 17,5 ml d'acide acétique et 50 ml de méthanol. Après avoir chauffé le mélange à reflux, on a ensuite ajouté 300 ml de méthanol sous agitation.

Exemples 3 à 6 : (conformes à l'invention)

On a reproduit l'exemple 2 en modifiant les teneurs en Nb, en Bi et en Mn de façon à réaliser des poudres dont les teneurs suivent :

No Exemple	Rapport molaire Nb/BaTiO <sub>3</sub>	Rapport molaire Bi/BaTiO <sub>3</sub>	Rapport molaire Mn/BaTiO <sub>3</sub>
3	0,025	0,020	0,002
4	0,025	0,030	0,002
5	0,025	0,040	0,002
6	0,025	0,025	0,005

Les résultats obtenus ont été portés en graphiques aux

figures 5 à 12 qui donnent l'évolution de la constante diélectrique  $\epsilon$  en fonction de la température (en degrés C) (figures 5, 7, 9 et 11) et la variation relative de la capacité en fonction de la température (figures 6, 8, 10 et 12), la mesure étant réalisée en courant alternatif aux fréquences de 1,5 et 10 kHz. Les abscisses et ordonnées des figures 5, 7, 9 et 11 ont les mêmes significations que celles de la figure 1, celles des figures 6, 8, 10 et 12, les mêmes que celles de la figure 2. Les courbes en traits pleins représentent les propriétés mesurées à 1,5 kHz et les courbes en traits interrompus, les propriétés mesurées à 10 kHz, excepté aux figures 11 et 12 où la mesure a été réalisée à 100 kHz plutôt qu'à 10 kHz. Les valeurs maxima et les valeurs à 25 °C des constantes diélectriques mesurées ont été les suivantes :

No Exemple	No figure	$\epsilon_{\text{max}}$ 1,5 kHz	$\epsilon_{\text{max}}$ 10 kHz	$\epsilon_{25^\circ}$ 1,5 kHz	$\epsilon_{25^\circ}$ 10 kHz
3	5	1902(110°C)	1885(113°C)	-	-
3	6	-	-	1703	1667
4	7	1972(98°C)	1950(100°C)	-	-
4	8	-	-	1914	1877
5	9	1730(95°C)	1715(98°C)	-	-
5	10	-	-	1605	1573
6	11	2091(108°C)	2055(111°C)*	-	-
6	12	-	-	1922	1836*

(\*) : valeurs mesurées à 100 kHz

On voit que les variations de la capacité en fonction de la température sont dans tous les cas comprises entre -15 et +15 % dans toute la gamme de températures envisagées. Les poudres obtenues peuvent donc toutes être utilisées dans la fabrication de condensateurs électriques conformes à la norme X7R.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé pour la fabrication d'une poudre d'oxydes  
métalliques mixtes convenant pour la réalisation de condensateurs  
électriques de haute capacité selon lequel on met en oeuvre une  
5 poudre submicronique de titanate de baryum et un ou plusieurs  
oxydes de métaux des groupes IIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIIb et  
VIIIb, caractérisé en ce qu'on met en suspension la poudre de  
titanate de baryum préalablement calcinée dans une solution  
contenant les métaux à l'état dissous, que l'on imprègne la  
10 poudre de titanate de baryum avec la solution, que l'on évapore  
la solution et que l'on soumet la poudre obtenue à un pressage  
suivi d'un frittage.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  
la poudre de titanate de baryum est obtenue par coprécipitation  
15 résultant du mélange d'une solution alcoolique d'acide oxalique  
et d'alcoolate de titane avec une solution d'hydroxyde ou  
d'acétate de baryum.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que  
la poudre de titanate de baryum est obtenue par hydrolyse d'un  
20 alcoolate de titane en présence d'un hydroxyde de baryum hydraté  
et d'un acide carboxylique contenant plus de 6 atomes de carbone  
dans sa molécule.

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que  
l'acide carboxylique est l'acide oléique.

25 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,  
caractérisé en ce que les métaux sont sélectionnés parmi le  
niobium, le bismuth, le manganèse et le cobalt.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,  
caractérisé en ce que la solution contenant les métaux à l'état  
30 dissous est une solution alcoolique d'un ou plusieurs alcoolates  
et/ou acétates de ces métaux.

7 - Procédé selon les revendications 5 et 6, caractérisé en

- 10 -

ce que la solution alcoolique contient un mélange d'alcoolates ou d'acétates de niobium, de bismuth et de manganèse.

5        8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la solution alcoolique est une solution méthanolique.

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la solution méthanolique contient un acide carboxylique sélectionné parmi l'acide formique, l'acide acétique et l'acide propionique.

10       10 - Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la fabrication de poudres d'oxydes métalliques mixtes destinées à la réalisation de condensateurs conformes à la norme X7R.

- 1/6 -

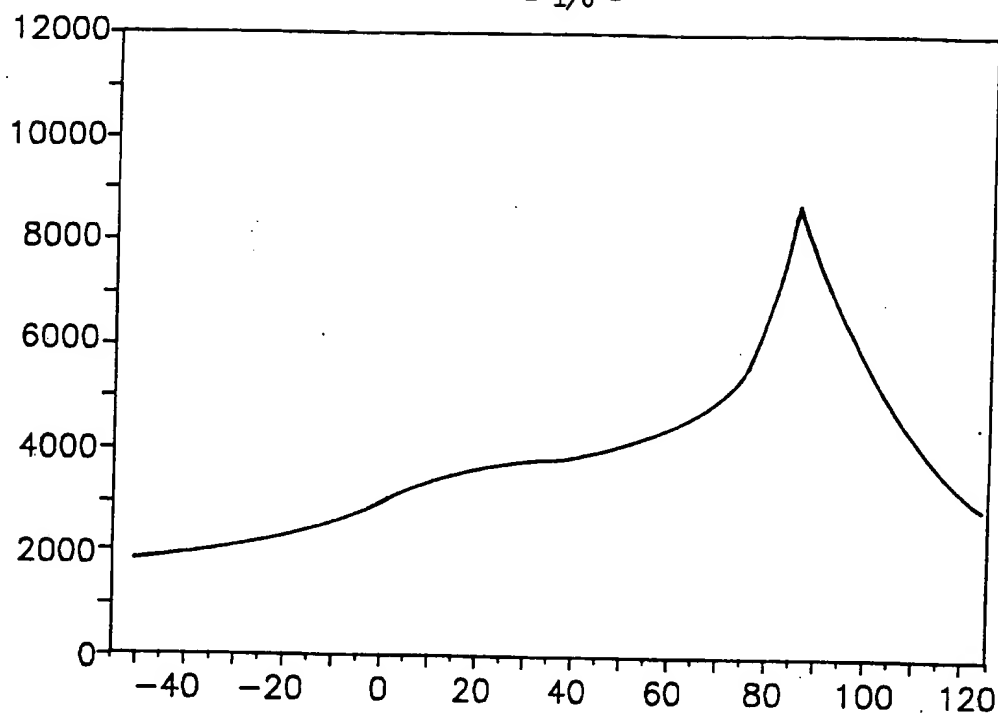


FIG. 1

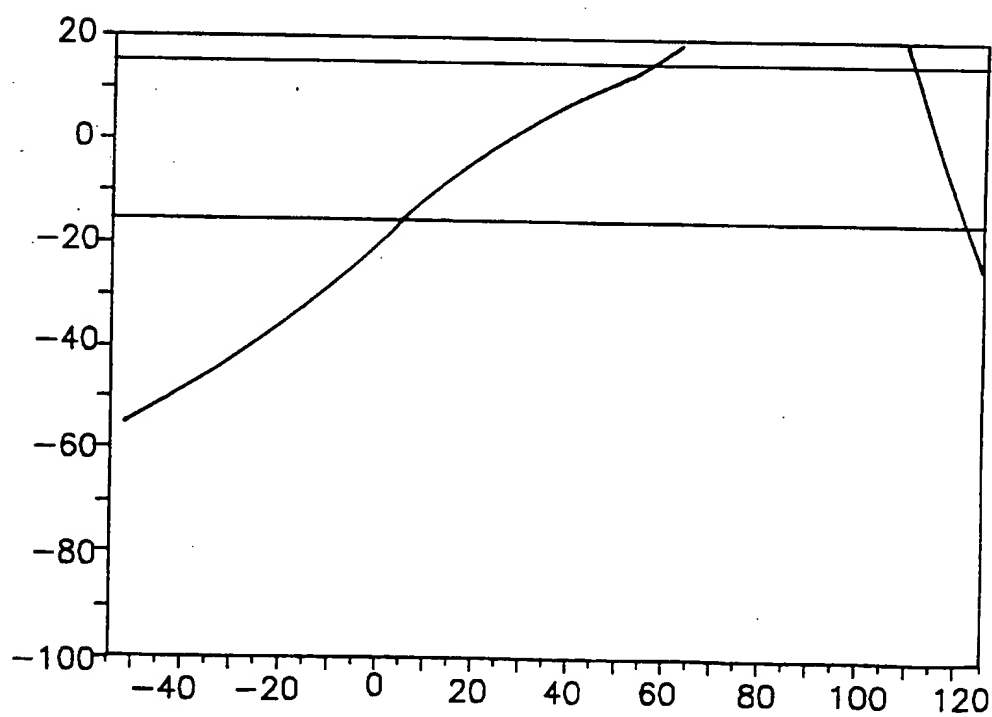


FIG. 2

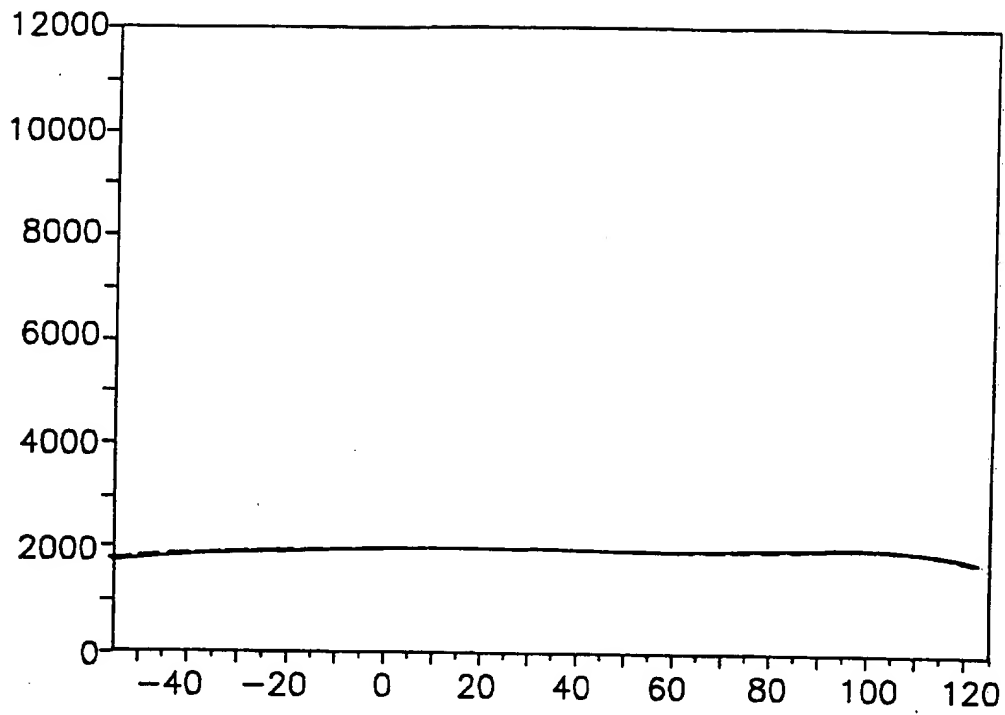


FIG. 3

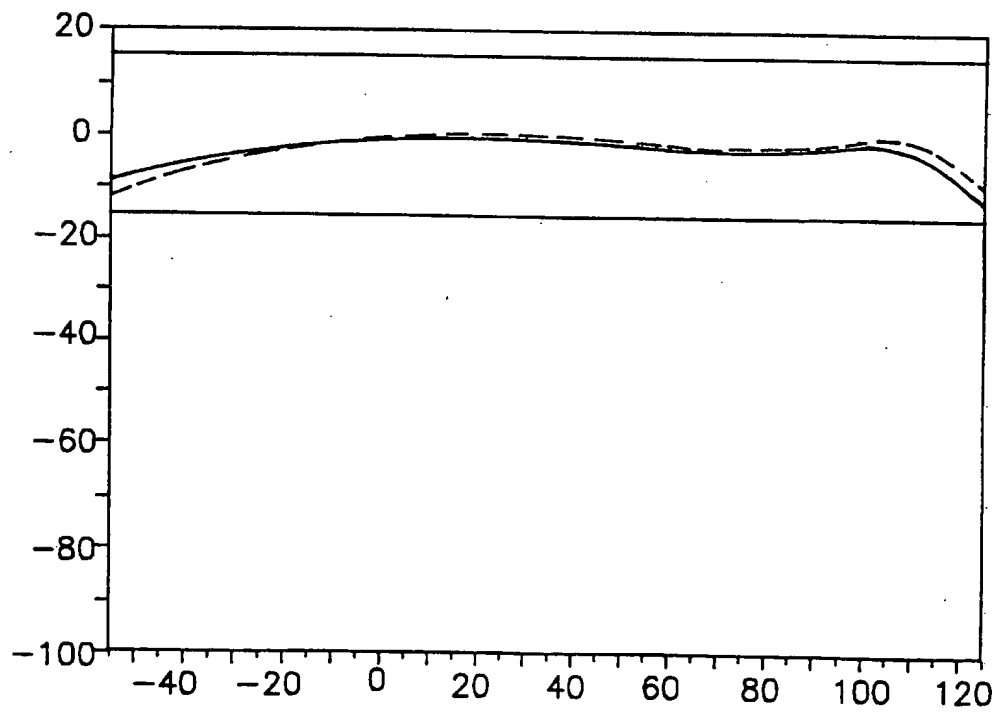
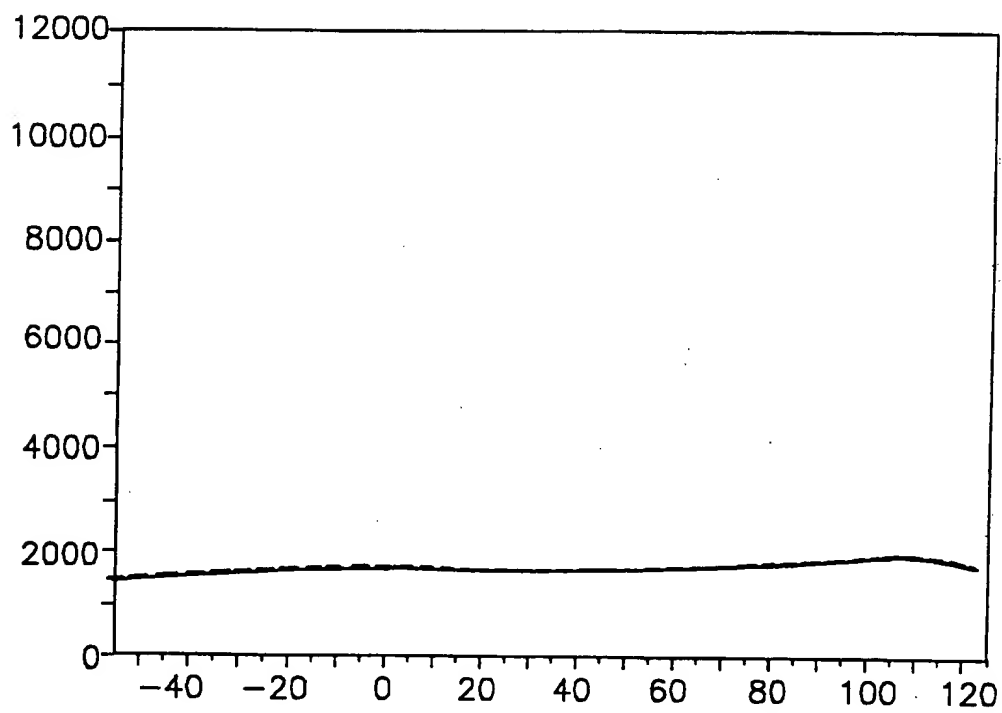
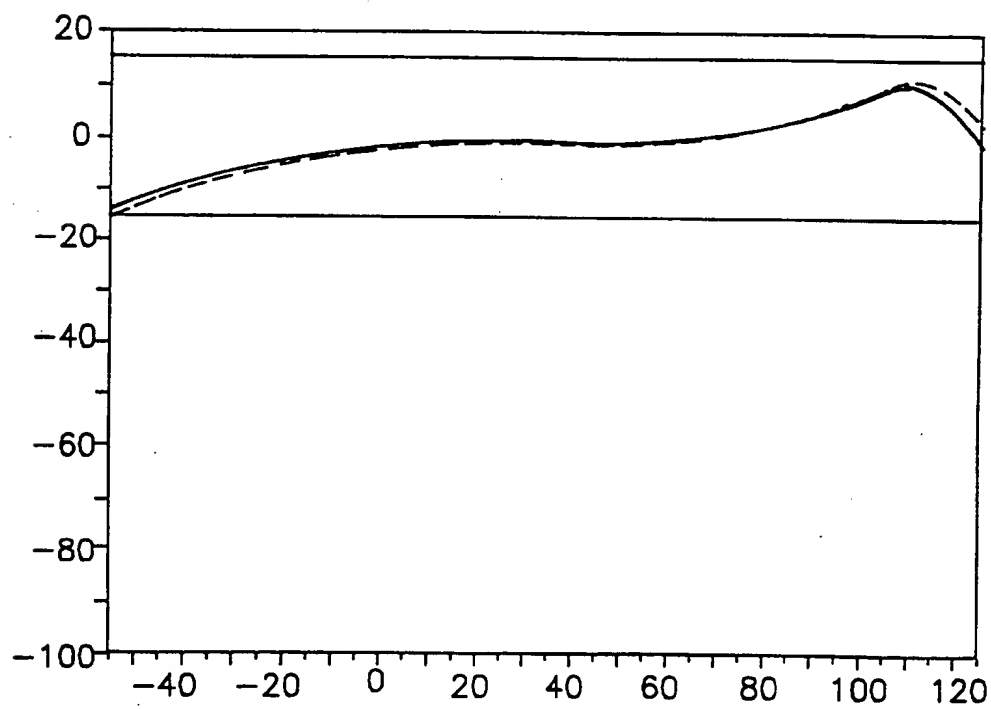
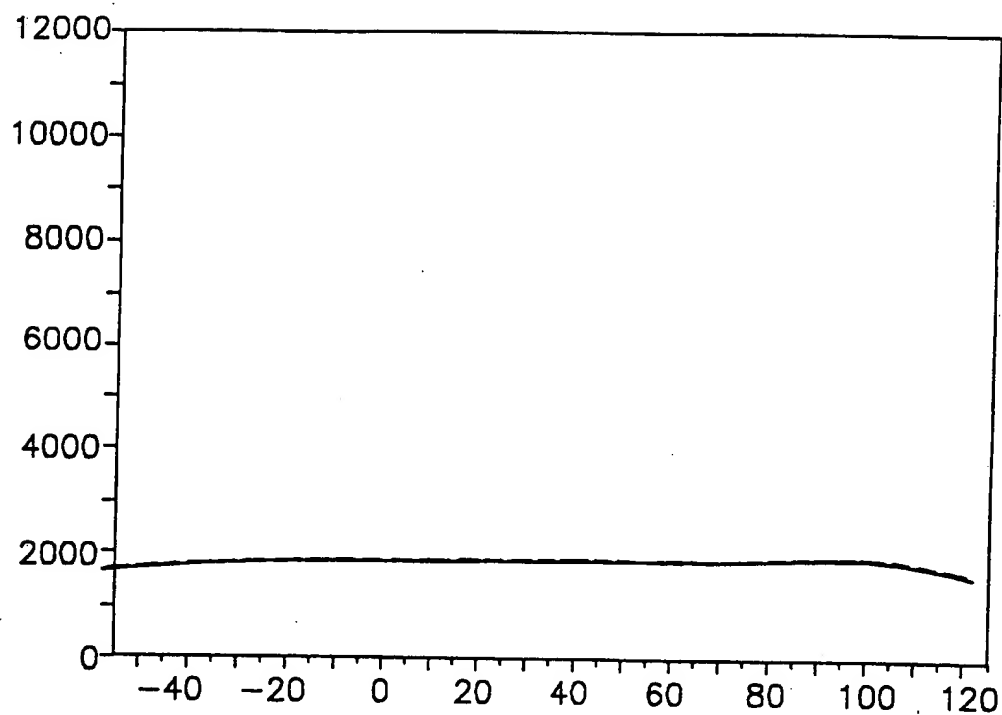
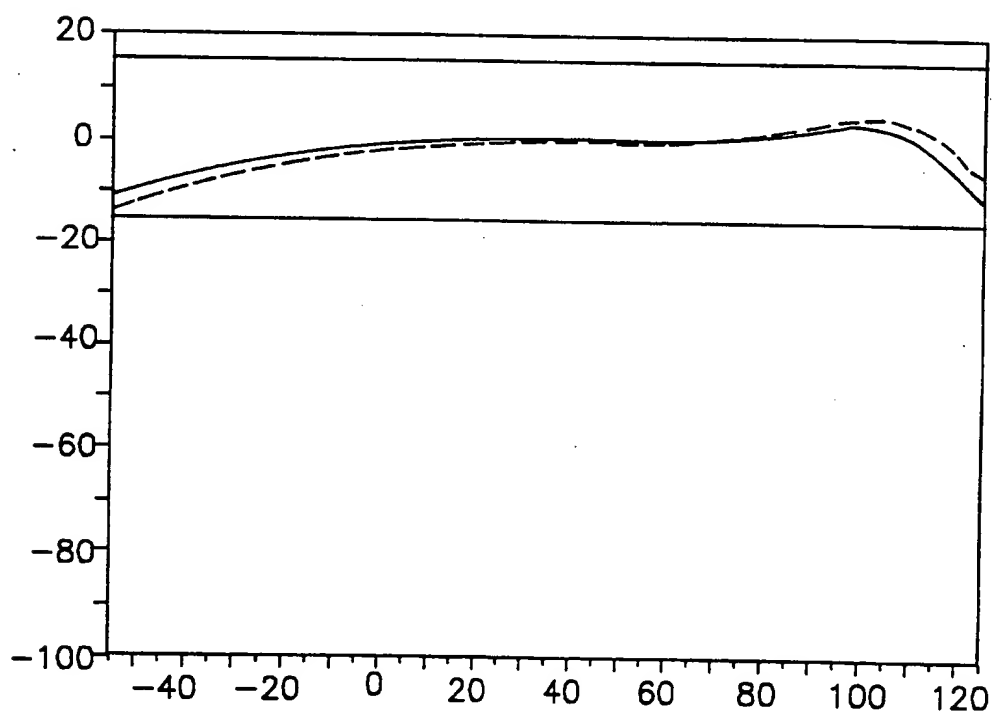


FIG. 4

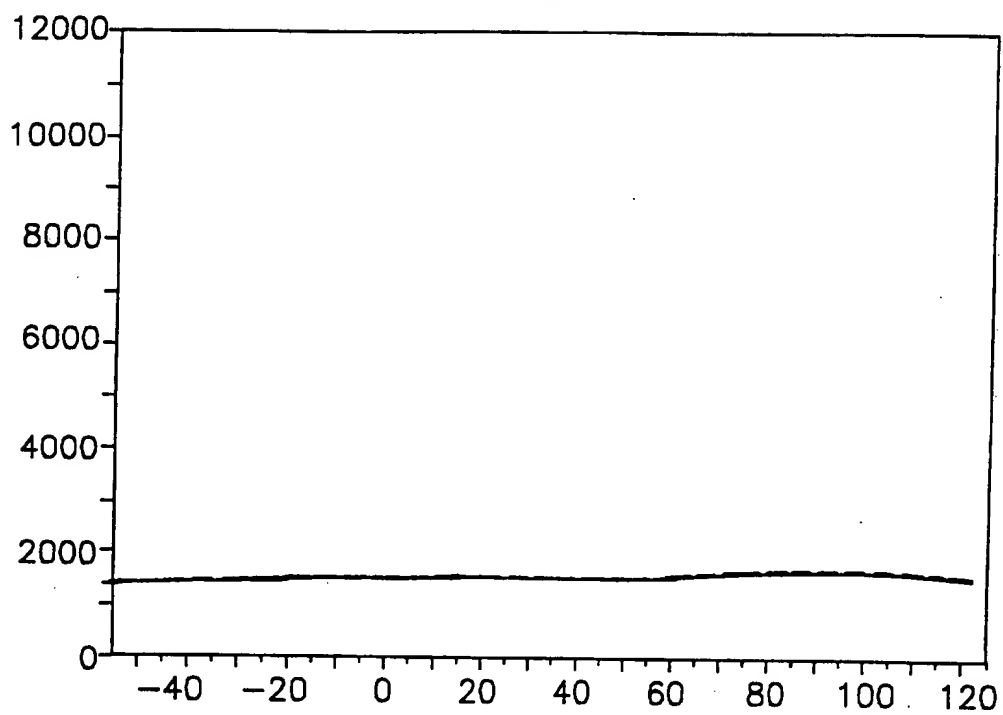
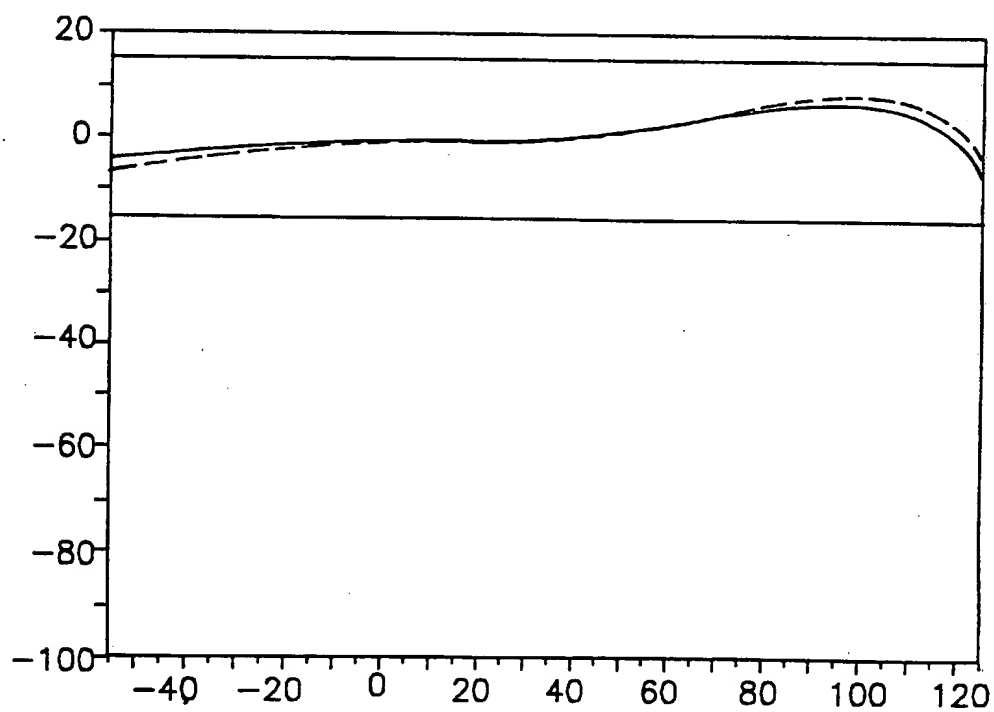
- 3/6 -

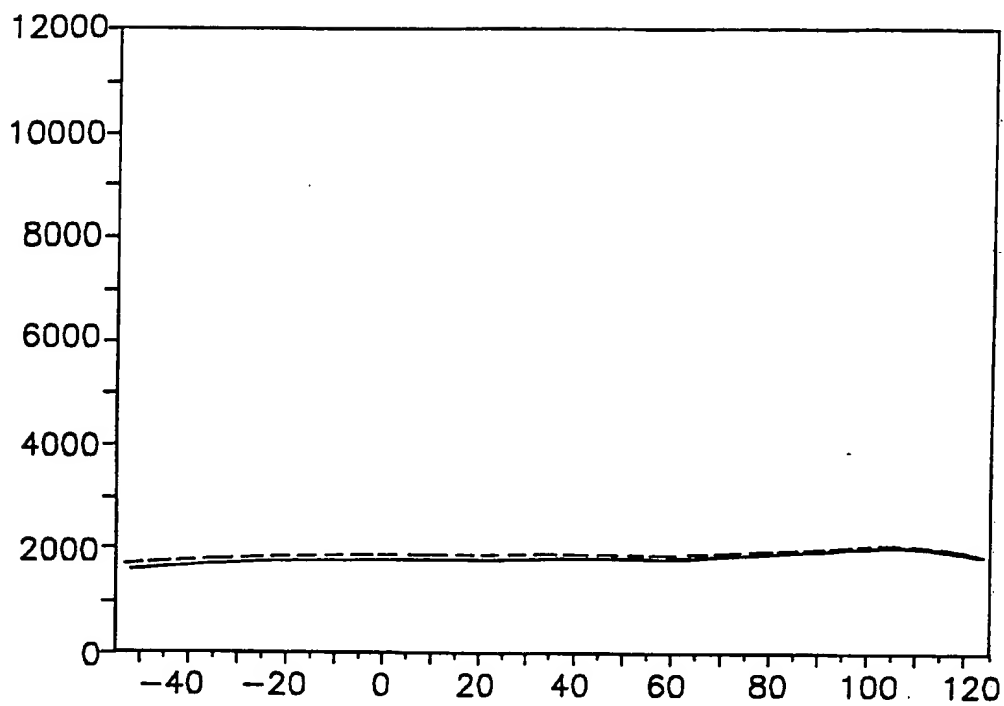
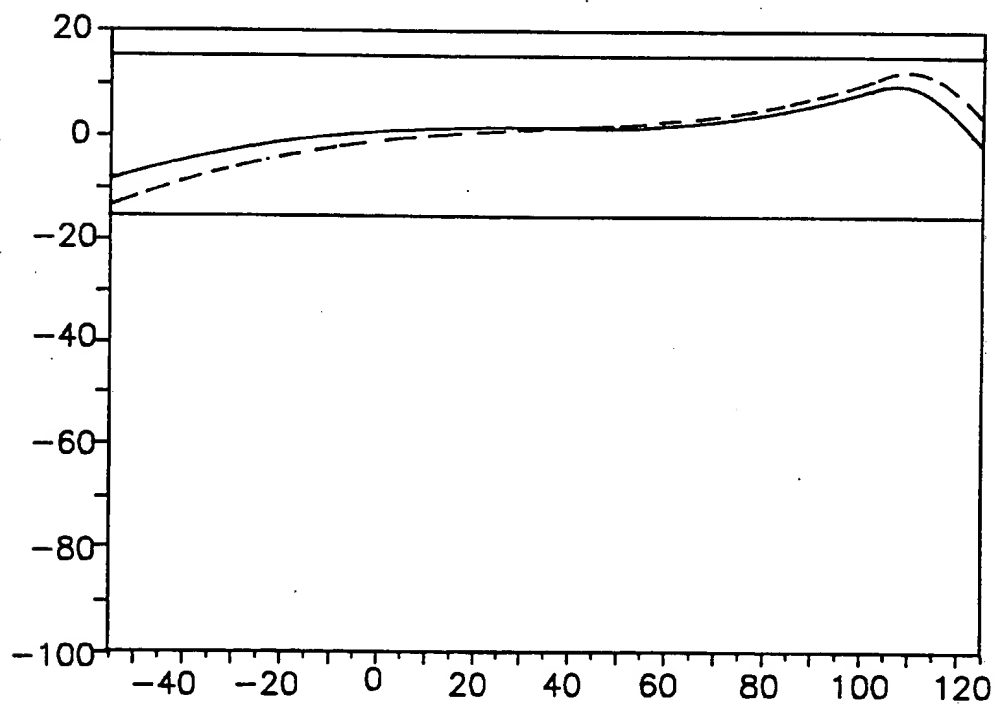
**FIG. 5****FIG. 6**



**FIG. 7****FIG. 8**

- 5/6 -

**FIG. 9****FIG. 10**

**FIG. 11****FIG. 12**

## International application No.

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 12, No. 110 (C-486)8 April 1988 & JP,A,62 235 214 (HITACHI METALS LTD.) 15 October 1987 see abstract	1-9
Y	EP,A,0 297 646 (COLVAY&CIE) 4 January 1989 cited in the application see claims 1-11; examples 1-4	1-9
Y	EP,A,0 294 991 (NIPPON STEEL CORP.) 14 December 1988 see claims 1-6	1,2,5
A	EP,A,0 376 508 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 4 July 1990 see claims 1-10	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

**See patent family annex.**

**"&" document member of the same patent family**

17 May 1993 (17.05.93)

**Telephone No.**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00271

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 15, No. 383 (E-1116)27 September 1991 & JP,A,3 153 001 (SUMITOMO METAL IND. LTD.) 1 July 1991 see abstract	1,5
A	————— DATABASE WPIL Week 8832 Derwent Publications LTD., London, GB; AN 88-222700 & JP,A,63 156 057 (KAGAKU GIJUTSU-CHO KINZ) 29 June 1988 see abstract —————	1-9

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300271  
SA 69581

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

15/04/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0297646	04-01-89	FR-A- 2617151	30-12-88
		AU-B- 596748	10-05-90
		AU-A- 1841388	05-01-89
		DE-A- 3877634	04-03-93
		JP-A- 1018904	23-01-89
		US-A- 4968498	06-11-90
EP-A-0294991	14-12-88	JP-A- 63307109	14-12-88
		JP-A- 1076921	23-03-89
EP-A-0376508	04-07-90	US-A- 5112433	12-05-92
		AU-A- 4829890	26-06-90
		CA-A- 2004984	09-06-90
		CN-A- 1045762	03-10-90
		JP-T- 4502303	23-04-92
		WO-A- 9006291	14-06-90

EPO FORM P007

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP 93/00271

<b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB <b>CIB 5 C04B35/46; C01B13/14; H01G4/12</b>		
<b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée <sup>8</sup>		
Système de classification	Symboles de classification	
<b>CIB 5</b>	<b>C04B ; C01B ; H01G</b>	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>9</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b> <sup>10</sup>		
Catégorie <sup>o</sup>	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, <sup>12</sup> des passages pertinents <sup>13</sup>	No. des revendications visées <sup>14</sup>
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 110 (C-486)8 Avril 1988 & JP,A,62 235 214 ( HITACHI METALS LTD. ) 15 Octobre 1987 voir abrégé	1-9
Y	--- EP,A,0 297 646 (COLVAY&CIE) 4 Janvier 1989 cité dans la demande voir revendications 1-11; exemples 1-4	1-9
Y	--- EP,A,0 294 991 (NIPPON STEEL CORP.) 14 Décembre 1988 voir revendications 1-6	1,2,5
A	--- EP,A,0 376 508 (BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE) 4 Juillet 1990 voir revendications 1-10 ---	1-9
-/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <sup>o</sup> Catégories spéciales de documents cités:<sup>11</sup>            "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent            "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date            "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)            "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens            "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée         </div> <div style="width: 45%;">           "T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention            "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive            "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.            "A" document qui fait partie de la même famille de brevets         </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
<b>15 AVRIL 1993</b>	<b>17.05.93</b>	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
<b>OFFICE EUROPEEN DES BREVETS</b>	<b>LUETHE H.</b>	

Formulaire PCT/ISA/210 (dépôté en feuille) (Janvier 1985)

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS <sup>14</sup>		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDiques SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie <sup>15</sup>	Identification des documents cités, <sup>16</sup> avec indication, si nécessaire des passages pertinents <sup>17</sup>	No. des revendications visées <sup>18</sup>
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 383 (E-1116) 27 Septembre 1991 & JP,A,31 53 001 ( SUMITOMO METAL IND. LTD. ) 1 Juillet 1991 voir abrégé ---	1,5
A	DATABASE WPIL Week 8832, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-222700 & JP,A,63 156 057 (KAGAKU GIJUTSU-CHO KINZ) 29 Juin 1988 voir abrégé -----	1-9



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

EP 9300271  
SA 69581

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

15/04/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0297646	04-01-89	FR-A- 2617151	30-12-88
		AU-B- 596748	10-05-90
		AU-A- 1841388	05-01-89
		DE-A- 3877634	04-03-93
		JP-A- 1018904	23-01-89
		US-A- 4968498	06-11-90
EP-A-0294991	14-12-88	JP-A- 63307109	14-12-88
		JP-A- 1076921	23-03-89
EP-A-0376508	04-07-90	US-A- 5112433	12-05-92
		AU-A- 4829890	26-06-90
		CA-A- 2004984	09-06-90
		CN-A- 1045762	03-10-90
		JP-T- 4502303	23-04-92
		WO-A- 9006291	14-06-90

EPO FORM P067

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82